

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10021927 A**

(43) Date of publication of application: **23.01.98**

(51) Int. Cl

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21) Application number: **08186990**

(22) Date of filing: **28.06.96**

(71) Applicant: **NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD**

(72) Inventor: **KATO ATSUSHI
TSUNODA SHOHEI
KONISHI SHIN**

(54) **ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, MANUFACTURE THEREOF, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE ELECTRODE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery with high capacity and excellent durability and to improve productivity by adding a specified substance to a binder in an electrode for lithium ion secondary battery.

SOLUTION: In an electrode for lithium ion secondary battery in which an electrode active material is stuck to a metal foil with a binder, the binder contains activated hydrogen-containing polyurethane type resin and polyisocyanate curing agent. Consequently, a sufficient amount of active material can be stably stuck and an electrode with excellent solvent resistance can be obtained and a lithium secondary battery is provided with high capacity and excellent durability.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21927

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/62		H 0 1 M	4/62 Z
	4/02			4/02 B
	4/04			4/04 A
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-186990

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 6 月28日

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 加藤 篤

神奈川県横浜市戸塚区上倉田町243

(72) 発明者 角田 正平

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

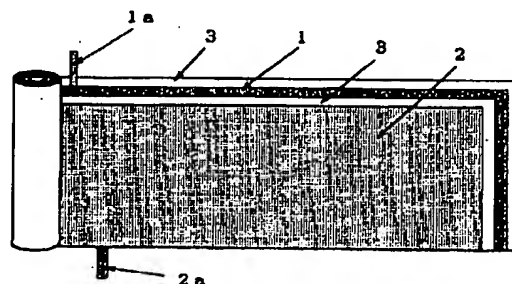
(74) 代理人 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法、及びそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のリチウムイオン二次電池に使用されている結着剤の欠点を改善し、リチウムイオン二次電池の大容量化及び高耐久性化と共に、生産性などを更に向上させる。

【解決手段】 電極活物質と場合により導電剤を、結着剤で金属箔に結着したリチウムイオン二次電池用電極、その製造方法、及びそれを用いたリチウムイオン二次電池である。この結着剤は、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂と、場合によりその他の樹脂と、ポリイソシアネート硬化剤を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極活物質を結着剤で金属箔に結着してなるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤を含有すること、を特徴とする前記リチウムイオン二次電池用電極。

【請求項2】 電極活物質と導電剤を結着剤で金属箔に結着してなるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤を含有すること、を特徴とする前記リチウムイオン二次電池用電極。

【請求項3】 前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とその他の樹脂とポリイソシアネート硬化剤を含有する、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項4】 電極活物質と結着剤とからなる組成物を金属箔に塗布し、架橋反応させて電極活物質を金属箔に結着させる、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、

前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤を含有すること、を特徴とする前記リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 電極活物質と導電剤と結着剤とからなる組成物を金属箔に塗布し、架橋反応させて電極活物質と導電剤を金属箔に結着させる、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、

前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤を含有すること、を特徴とする前記リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とその他の樹脂とポリイソシアネート硬化剤を含有する、請求項4又は5に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 請求項1、2又は3に記載の電極を使用してなること、を特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家電分野やエレクトロニクス分野で使用される大容量のリチウムイオン二次電池に用いられ、長時間使用時の耐久性を向上させる技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの普及に伴い、大容量で充電により何回も利用できる二次電池の需要が高まっている。最近、登場したリチウムイオン二次電池は、従来のニッカド電池やニッケル水素電池と比べ、充放電を繰り返し行っても性能の劣化が少なく、また小型で大容量の二次電池である。リチウムイオン二次電池の電極は、例えば、銅箔上にカーボングラファイトに代表される炭素系材料を塗布した負極

と、アルミ箔上に電極活物質である金属リチウム化合物を塗布した正極を、セパレーターを挟んで、ロール状に巻き込んだ構造となっている。

【0003】アルミニウム箔や銅箔などの金属箔に電極活物質を結着させる結着剤としては、従来、特開昭54-103513号公報、特開昭56-76165号公報、特開昭57-96471号公報、特開昭59-21983号公報等に、ポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略称する）、テトラフルオロポリエチレン、4-フッ化ポリエチレン、6-フッ化ポリプロピレンなどのフッ素系樹脂や、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム系の結着剤が開示されている。

【0004】これらの従来から使用されてきた結着剤は、金属箔に対する接着力が弱く、低温で使用した場合の電池の耐久性や、電解液中での電極活物質の脱落による性能の低下が問題となっていた。さらには、電極を渦巻き状に巻き込んで外装缶に装填する際に、曲率の大きい部分では金属箔から電極活物質が脱落するなどの成形上の問題があり、結着剤の量を増量せざるを得ず、そのため電極活物質の有効充填量が減り、電池容量を大きくする場合の障害となっていた。

【0005】このため、金属箔電極に対して接着力と柔軟性を確保し、充放電サイクルでの耐久性向上を図るため、近年、特開平6-52861号公報では前記のフッ素系樹脂にポリメタクリレートを混合して使用する方法が開示されており、また、特開平6-203836号公報ではポリアミド酸を含む樹脂が開示されている。また、特開昭57-210568号公報、特開昭58-147965号公報ではポリイミド系樹脂が開示されており、特開平5-101829号公報、特開平7-192722号公報ではカルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース、アセチルグルコサミン等のセルロース系樹脂を用いる方法が開示されている。更に、特開平6-243896号公報では、放射線硬化が可能なフッ素系樹脂を用いる方法も開示されている。

【0006】しかしながら、これらのいずれの樹脂でも、十分な結着力が得られなかったり、金属箔に塗布した後、塗布面が湾曲するカーリング現象が発生して、電極の生産性が著しく低下してしまうため、実用性に乏しいものであった。また、これら含フッ素系樹脂の多くは溶剤溶解性に劣るため、高沸点かつ溶解力の高い溶媒を使用せざるを得ず、必然的に乾燥工程が長時間にわたり、著しく生産性に劣っていた。

【0007】一方、特開平2-51863号公報には、リチウムイオン二次電池ではないが、未架橋の線状ポリウレタン樹脂並びにポリウレタンウレア樹脂を電極の結着剤として使用する方法が開示されている。しかしながら、リチウムイオン二次電池等は、ジエチルカーボネート（以下DECと略称する）やプロピレンカーボネート（以下PCと略称する）といった極性の強い有機溶媒に

リチウム塩を溶解した電解液を使用することから、結着剤として使用されるポリウレタン樹脂は高い耐溶剤性が必要である。また、電極間には充電時に数ボルトの電位差が生じることから、この電位差の環境でも化学的に安定な樹脂でなければならない。従来の一般的な未架橋のポリウレタン樹脂では有機電解質への膨潤、溶解などを生じ、これらの特性を満足させることは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のリチウムイオン二次電池に使用されている結着剤の欠点を改善し、リチウムイオン二次電池の大容量化及び高耐久性化と共に、生産性などを更に向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は、電極活物質と場合により導電剤を結着剤で金属箔に結着してなるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤と場合によりその他の樹脂を含有することを特徴とする前記リチウムイオン二次電池用電極である。

【0010】また本発明は、電極活物質と結着剤と場合により導電剤とからなる組成物を金属箔に塗布し、架橋反応させて電極活物質と場合により導電剤を金属箔に結着させるリチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、前記結着剤が、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤と場合によりその他の樹脂を含有することを特徴とする前記リチウムイオン二次電池用電極の製造方法である。

【0011】更に本発明は、前記電極を使用してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるポリウレタン系樹脂は、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂と共に更にウレア結合を有するポリウレタンウレア樹脂を含み、水酸基等の活性水素基を1個以上、好ましくは2個以上有する。このポリウレタン系樹脂は、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させて得られる。この活性水素化合物は、長鎖ポリオールをその一部又は全部として含有する。このような長鎖ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、及びこれらのコポリオールなどがある。これらの長鎖ポリオールは単独で又は2種以上混合して使用してもよい。これらの長鎖ポリオールの数平均分子量は500～10000が好ましい。

【0013】前記ポリエステルポリオールとしては、公知のコハク酸、アジピン酸（以下AAと略称する）、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸（以下TPAと略称する）、イソフタル酸（以下IPAと略称する）、

オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸、酸エステル、又は酸無水物等の1種以上と、エチレングリコール（以下EGと略称する）、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール（以下BDと略称する）、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール（以下HDと略称する）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール（以下MPDと略称する）、ネオペンチルグリコール（以下NPGと略称する）、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、あるいはビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物等のグリコール、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等のジアミン又はアミノアルコール等の1種以上との脱水縮合反応で得られる、ポリエステルポリオール又はポリエステルアミドポリオールが挙げられる。また、ε-カプロラクトン等の環状エステル（ラクトン）モノマーの開環重合で得られるラクトン系ポリエステルポリオールが挙げられる。

【0014】ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールと、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、DEC、ジフェニルカーボネート等との脱アルコール反応などで得られるものが挙げられる。この多価アルコールとしては、EG、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、BD、1, 5-ペンタンジオール、HD、MPD、NPG、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0015】ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランなどを開環重合させたポリエチレングリコール（以下PEGと略称する）、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、及びこれらを共重合したポリエーテルポリオール、更に、前述のポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを開始剤としたポリエステルエーテルポリオールが挙げられる。

【0016】前記活性水素化合物の一部として、必要により、鎖延長剤を用いることができる。このような鎖延長剤は一般に、分子量500未満の分子内に2個以上の活性水素を含有する化合物であり、公知のアルコール、アミン、アミノアルコール等が挙げられる。具体的には例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、BD、1, 5-ペンタンジオール、HD、MPD、NPG、1, 8-オクタンジオール、1, 9-

ノナンジオール、トリメチロールプロパン（以下TMPと略称する）、グリセリン（以下GLと略称する）、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、あるいはビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等のグリコール、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン（以下IPDAと略称する）、メチレンビス（オルソクロロアニリン）、モノエタノールアミン（以下MEAと略称する）等のジアミン又はアミノアルコール等が挙げられ、他に水や尿素も用いることができる。上記の化合物は単独又はその2種以上を混合して使用することができる。

【0017】前記ポリウレタン系樹脂の合成に使用される有機ポリイソシアネートとしては、公知の有機ポリイソシアネートやその変性体が挙げられる。具体的には例えば、公知の2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、キシレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェルメタンジイソシアネート（以下MDIと略称する）、2, 4'-ジフェルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと略称する）、3-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（以下IPDIと略称する）、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、また、その重合体やそのポリメリック体、更にこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0018】ポリウレタン系樹脂合成の際の活性水素化合物と有機ポリイソシアネートのNCO/OHモル比は、0.6/1~1/1が好ましい。ポリウレタン系樹脂の合成の際に、有機ポリイソシアネートのイソシアネート基の平均官能基数と活性水素化合物の平均官能基数によってゲル化しない条件を決定し、この条件を満たすように各原料を配合することが重要である。その配合比率はJ. P. Flory、Khun等が理論的に計算しているゲル化理論に従うが、実際は、前記の活性水素化合物と有機ポリイソシアネート各分子に含まれる反応基

の反応性比を考慮にいたれた配合比で反応させることによって、ポリウレタン系樹脂はゲル化することなく製造できる。合成されるポリウレタン系樹脂は、活性水素基を含有しており、数平均分子量1000~20000、特に2000~50000が好ましい。数平均分子量が大きすぎる場合は樹脂粘度が高く作業性に劣る。

【0019】また、このポリウレタン系樹脂を製造するにあたっては、従来の公知の方法を採用することが出来る。すなわち、トルエン、キシレン、ベンゼン、ジオキサン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略称する）、フルフルール等の単一又は混合溶剤系で反応させる溶液反応法、無溶剤下で各原料を十分に混合、反応させる方法等を用いることが出来る。またポリウレタン系樹脂の製造には、触媒や安定剤などのポリウレタン樹脂の製造に通常使用される添加剤を使用することができる。このような触媒としては、トリエチルアミン、トリエレンジアミン等の第3アミン、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛等の金属塩、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オキサイド等の有機金属化合物などが挙げられる。安定剤としては、置換ベンゾトリアゾール類等の紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体などの熱酸化に対する安定剤などが挙げられる。

【0020】本発明において使用されるポリイソシアネート硬化剤は前記有機ポリイソシアネートであってもよいが、例えば、これを分子量62~250のグリコール、トリオールなどと反応させ、一分子当たりの平均官能基数（NCOの数）を2以上としたアダクト体、前記有機ポリイソシアネートの重合体やそのポリメリック体も好ましい。本発明においては、前記有機ポリイソシアネートをトリマー化したイソシアヌレート基を含有する平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤が特に好適であり、速乾性で、かつ、耐熱性や耐久性に優れた性能が発現できる。ポリイソシアネート硬化剤として具体的には例えば、日本ポリウレタン工業（株）製コロネートL、コロネートHL、コロネートHX、コロネートHK、コロネート2030、コロネート3041、等が挙げられる。活性水素基含有ポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤との配合比は、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂100重量部に対して、ポリイソシアネート硬化剤は1~50重量部が好ましく、特に5~30重量部が好ましい。ポリイソシアネート硬化剤の使用量が少なすぎると電極の耐久性が不十分となり、多すぎると電極は柔軟性に欠けたものとなるので、不適当となる。

【0021】本発明において、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂には、結着剤として従来から公知の活性水素基含有ポリウレタン系樹脂以外の樹脂、好ましくは、PVdF、ポリテトラフルオロエチレン、6-フッ化ポリ

プロピレン等のフッ素系樹脂、スチレンブタジエンゴム等のゴム系樹脂、セルロース系樹脂を併用することができる。これらの活性水素基含有ポリウレタン系樹脂以外の樹脂は、ポリウレタン系樹脂100重量部に対して、1000重量部以下配合するのが好ましい。また、この活性水素基含有ポリウレタン系樹脂には、その分散性と接着性を更に向上させるため、シラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤を併用することもできる。

【0022】本発明のリチウムイオン二次電池用電極において、正極は例えばアルミ箔、負極は例えば銅箔であり、これに、それぞれの電極活物質を結着剤中に混合、分散させた組成物を塗布し架橋反応させることにより、電極活物質を結着させる。電極活物質と結着剤との混合比は、重量比で25:1~10:10が好ましい。結着剤量が多すぎると金属箔に対する接着力は大きくなるが、充電可能な電気容量が少なくなり、電気抵抗も増加する。逆に、結着剤量が少なすぎると、接着力が低すぎて、塗膜の強度が不十分となる。

【0023】正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 、スピネル型 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 等のリチウム含有複合金属化合物であり、負極活物質は、リチウムイオンをインターカレーション(層間吸蔵)可能な炭素系材料、例えば、部分グラファイト構造を持つグラファイト等である。また、正極又は負極の金属箔に塗布する組成物は、電極活物質と結着剤並びに各種の添加剤(例えばアセチレンブラック等の導電剤)をNMP等の有機溶媒中に分散したものをを用い、金属箔上に塗布した後、(乾燥し)架橋反応させる。正極活物質に導電剤を併用すると、その性能が向上するので更に好ましい。

【0024】本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば図1~図3に示すように、正極(1)、負極(2)、セパレーター(3)、電解液などのリチウムイオン二次電池要素を外装缶(4)に収容した構成である。図1は、本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の電極部の構造の一部展開模式図であり、図2は、本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池において、巻き込んだ電極部を外装缶に納めた状態を示す模式図であり、図3は、金属製のセンターピン5を電極部にさし込み、正極端子となるふたにより電解液を封入した状態を示す、本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の模式図である。図1~図3において、(1a)はアルミ端子(正極)であり、(2a)はアルミ端子(負極)であり、(5)はセンターピンであり、(6)はふたであり、(7)は電極部である。

【0025】正極と負極の間の電解膜セパレーター(3)は、例えばポリプロピレンの不織布又は多孔質のフィルム等からなる。本発明のリチウムイオン二次電池における電解液は、例えば、DEC、PC、エチレンカーボネート等のカーボネート系有機溶媒に、 LiBF_4

4、 LiClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩の電解質を溶解した液である。リチウムイオン二次電池の種類により、リチウム塩の種類は異なる。

【0026】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、十分な量の活物質が安定的に結着され、かつ耐溶剤性等にも優れた電極の提供が可能となり、リチウムイオン二次電池の大容量化、高耐久性化が達成された。また、本発明の電極は加工性に優れており、生産性が向上した。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく述べるが、本発明は実施例のみに限定して解釈されるものではない。なお、合成例、実施例及び比較例における「部」及び「%」は、特に断りのないかぎり、「重量部」及び「重量%」を示す。

【0028】〔活性水素基含有ポリウレタン系樹脂の合成〕

合成例1

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、BDとAAとを反応させて得られたポリエステル系のジオールA(数平均分子量2000、水酸基価56、1mg KOH/g)230.4部、NPG12.00部、メチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒200部を仕込み、50℃で混合溶解した後、ウレタン化触媒としてジオクチル錫ジラウレート0.06部を加え、次いで、MDI53.94部を加えて、75℃にて反応させた。反応が進行するにつれて粘度が上昇するので、適時、メチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒にて希釈し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して反応を止め、均一透明なポリウレタン樹脂溶液(固形分30%)を得た。得られたポリウレタン樹脂(溶液)をPU-Aとする。ポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1に示す。

【0029】合成例2~4

合成例1と同様にして、表1に示す鎖状ポリオール、鎖延長剤、有機ジイソシアネートを使用して、ポリウレタン系樹脂(溶液)PU-B~Dを得た。これらのポリウレタン系樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1に示す。なお、表1において、合成例2のポリエーテル系のジオールBはPEG(数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/g)であり、合成例3のポリエステル系のジオールCはMPDとAAを反応させて得られたポリエステルジオール(数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/g)143.0部及びEG/NPG(1:1モル比)とTPA/IPA(1:1モル比)とを反応させて得られたポリエステルジオール(数平均分子量2000、水酸基価56、1mg KOH/g)122.6部との混合物であり、合成例4のポリエ

ステル系のジオールDはポリカプロラクトンジオール（数平均分子量3000、水酸基価37.4mg KOH/g）である。

【0030】合成例5

攪拌機、温度計及び外部ジャケットを備えたニーダーに、BDとAAを反応させて得られたポリエステル系のジオールE（数平均分子量1000、水酸基価112.2mg KOH/g）567.9部、BD76.77部を仕込み、50℃で混合した後、MDI350.3部を加え、75～100℃にて反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して反応を止め、均一なポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂をPU-Eとする。このポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1に示す。

【0031】合成例6

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、HDとDECを反応させて得られたポリカーボネート系のジオールF（数平均分子量1000、水酸基価112.2mg KOH/g）722.3部、BD19.53部、TMP8.05部を仕込み、50℃で混合した後、MDI202.4部を加え、75℃にて反応させた。赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して反応を止め、均一なポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂をPU-Fとする。このポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1に示す。

【0032】合成例7

合成例6と同様にして、表1に示す長鎖ポリオール、鎖延長剤、有機ジイソシアネートを使用して、ポリウレタン樹脂PU-Gを得た。このポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1に示す。なお、表1において、ポリエステル系のジオールGは、HDとIPAを反応させて得られたポリエステルジオール（数平均分子量1000、水酸基価112.2mg KOH/g）である。

【0033】[ポリイソシアネート硬化剤の合成]

合成例8

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、メチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒100部、MDI282.9部を仕込み、50℃で混合溶解した後、PEG（水酸基価374.1mg KOH/g）199.3部とTMP17.82部をメチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒100部に溶解した溶液を反応器に滴下し、60℃にて反応させた。さらに、メチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒にて希釈し、均一透明な溶液を得た。この様にして得られたポリイソシアネート硬化剤溶液は、固形分50%であり、固形分当たりの官能基（NCO基）数2.66、NCO基含有

量1.07mmol/gであった。得られたポリイソシアネート硬化剤をCRL-Aとする。

【0034】実施例1

【正極の作製】正極活物質としてLiCoO₂90部と、導電剤としてアセチレンブラック6部と、正極の結着剤としてポリウレタン樹脂PU-A（固形分換算）4部を、メチルエチルケトン/トルエン/NMP=1/1/1の混合溶媒43部に混合し固形分70%のスラリー状とした後、ポリイソシアネート硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL、イソシアネート基含量=13.2%）0.2部を添加し、正極となるアルミ箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、150℃で2時間真空乾燥し、正極を作製した。

【負極の作製】負極活物質としてグラファイト96部と、負極の結着剤としてポリウレタン樹脂PU-A（固形分換算）4部を、メチルエチルケトン/トルエン/NMP=1/1/1の混合溶媒43部に混合し固形分70%のスラリー状とした後、ポリイソシアネート硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL、イソシアネート基含量=13.2%）0.2部を添加し、負極となる銅箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、150℃で2時間真空乾燥し、負極を作製した。

【電解液の調製】DECとPCの等量体積混合溶媒にLiBF₄を1M溶解して、電解液を調製した。

【電池の作製】作製した正極と負極の間に微多孔質膜ポリプロピレン製セパレーターを挟んで、図1に示すように巻き込み、ステンレス製外装缶に収納し、電解液を封入して、リチウムイオン二次電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表2にまとめて示す。

【0035】実施例2～11

実施例1と同様の方法において、結着剤をかえて正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表2及び3にまとめて示す。

【0036】実施例12

実施例1の方法において、導電剤を使用しないこと以外は同様にして正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、及び結着剤を表3にまとめて示す。

【0037】比較例1

実施例1と同様の方法において、溶媒としてNMPのみを使用し、また、両極の結着剤として従来のリチウムイオン二次電池に使用されているPVdFを同様の比率で使用して正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表3にまとめて示す。

【0038】比較例2

実施例1の方法において、ポリイソシアネート硬化剤を使用しないこと以外は同様にして正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表3にまとめて示す。

【0039】性能試験

実施例1～12及び比較例1及び2で作製した電池を用いて、以下の各性能を測定した。これらの結果を表2及び3にまとめて示す。

〔耐久性〕作製した電池を、それぞれ、 -10°C 、 25°C 、 40°C の条件下で、 100mA の一定電流で $4.3\text{V}\sim 3.0\text{V}$ までの電圧範囲で充放電を500回繰り返し行い、初期値と比較したときの充放電容量の維持率(%)を比較した。

充放電容量の維持率(%) = 充放電実験後の容量 ÷ 初期容量 × 100

*

*〔耐溶剤性〕作製した電極を約 $5\text{cm}\times 10\text{cm}$ に裁断し、減圧乾燥後精秤し、DEC又はPCを溶媒として正極、負極それぞれについてソックスレー抽出を24時間行い、ゲル分率(%)を求めた。

ゲル分率(%) = 抽出後の重量 ÷ 抽出前の重量 × 100

〔接着性〕作成した電極を1インチ幅に裁断し、Scotch #600接着テープを貼り、 2kg のローラーを20往復させ、 25°C 、 $50\%\text{RH}$ の条件下で引っ張り速度 $300\text{mm}/\text{min}$ にて剥離強度を測定した。

【0040】

【表1】

	合 成 例						
	1	2	3	4	5	6	7
長鎖ポリオール (部) ジオールA ジオールB ジオールC ジオールD ジオールE ジオールF ジオールG	230.4	221.8	265.6	220.7	567.9	722.3	688.9
鎖延長剤 (部) NPG BD IPDA MEA TMP GL	12.00	5.998		25.06 1.832	76.77	19.53 8.05	31.04 5.756
有機ジイソシアネート (部) MDI HDI IPDI	53.94	64.85	32.70	52.40	350.3	202.4	243.9
ポリウレタン系樹脂 名称 水酸基数 Mn ($\times 10^4$) Mw ($\times 10^4$)	PU-A 2.0 2.0 3.9	PU-B 2.0 1.0 1.8	PU-C 2.0 3.0 5.8	PU-D 2.0 2.0 3.8	PU-E 2.0 5.0 9.7	PU-F 2.3 0.62 0.89	PU-G 2.5 0.81 1.49

【0041】

【表2】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
正 極	活物質 (部) LiCoO ₂	90	90	90	90	90	90	90	90
	導電剤 (部) アセチレンブラック	6	6	6	6	6	6	6	6
	結着剤 ポリウレタン系樹脂	PU-A 4	PU-B 4	PU-C 4	PU-D 4	PU-E 4	PU-F 4	PU-G 4	PU-A 4
	硬化剤 (部) コロネートL コロネートHX コロネートHL CRL-A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
負 極	活物質 (部) グラファイト	96	96	96	96	96	96	96	96
	結着剤 ポリウレタン系樹脂	PU-A 4	PU-B 4	PU-C 4	PU-D 4	PU-E 4	PU-F 4	PU-G 4	PU-A 4
	硬化剤 (部) コロネートL コロネートHX コロネートHL CRL-A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
	充放電容量維持率 (%) -10℃ 25℃ 50℃	85 82 77	98 99 96	90 92 81	91 86 81	96 85 85	93 89 87	98 97 97	85 95 91
ゲル分率 (%)	正極 DEC抽出 PC抽出	94 95	93 96	95 94	97 93	95 95	96 94	94 95	94 93
	負極 DEC抽出 PC抽出	89 88	87 89	84 86	83 81	87 88	88 85	79 82	85 87
	割離強度 (gf/25mm)	>600	>600	>600	>600	>600	>600	>600	>600
	正極 負極	320	410	360	480	360	390	470	440

【0042】

【表3】

		実 施 例				比較例	
		9	10	11	12	1	2
正極	活物質 (部) LiCoO ₂	90	90	90	90	90	90
	導電剤 (部) アセチレンブラック	6	6	6		6	6
	結着剤 ポリウレタン系樹脂	PU-D 4	PU-F 4	PU-F+ PVdF 2 + 2	PU-A 4	PVdF 4	PU-A 4
	硬化剤 (部) コロネート L コロネート HX コロネート HL CRL-A	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	
負極	活物質 (部) グラファイト	96	96	96	96	96	96
	結着剤 ポリウレタン系樹脂	PU-D 4	PU-F 4	PU-F+ PVdF 2 + 2	PU-A 4	PVdF 4	PU-A 4
	硬化剤 (部) コロネート L コロネート HX コロネート HL CRL-A	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	
	充放電容量維持率 (%) -10℃ 25℃ 50℃	96 94 94	94 96 94	78 80 78	77 75 78	45 60 54	51 69 57
ゲル分率 (%)	正極 DEC抽出	95	92	89	94	76	5
	負極 DEC抽出	89	81	72	88	60	8
	正極 PC抽出	95	94	78	94	66	6
	負極 PC抽出	84	86	69	85	57	5
剥離強度 (gf/25mm)							
正極		>600	>600	>600	>600	350	450
負極		390	370	210	290	160	200

【0043】表2及び3の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池の充放電容量の維持率、ゲル分率、及び剥離強度は、従来のリチウムイオン二次電池より大きく改善されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の電極部の構造を表わす一部展開模式図である。

【図2】 本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池において、巻き込んだ電極部を外装缶に納めた状態を示す模式図である。

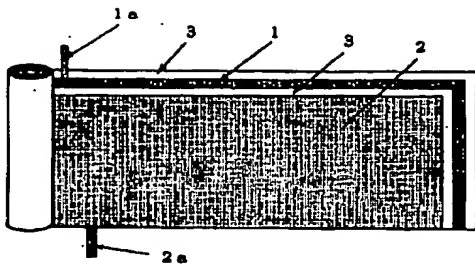
【図3】 金属製のセンターピンを電極部にさし込み、正極端子となるふたにより電解液を封入した状態を示

す、本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の模式図である。

【符号の説明】

- 1：正極
- 1a：アルミ端子（正極）
- 2：負極
- 2a：アルミ端子（負極）
- 3：セパレーター
- 4：外装缶
- 5：センターピン
- 6：ふた
- 7：電極部

【図1】



【図2】



【図3】

